in Samsun in Strömen, doch hatte Tchihatchef einzelne Zwischenräume zu reichen Aufsammlungen aus dem Gebiete der Flora benutzt, so wie den Aufenthalt überhaupt zu mehreren physicalischen Beobachtungen.

Über die Bereitung des Einfach-Schwefelkaliums.

Von **Dr. Alexander Bauer**,

Assistenten bei der Lehrkanzel der Chemie am k. k. polytechnischen Institute.

Es wurde schon oft darauf aufmerksam gemacht, dass es sehr schwer sei, durch Reduction des schwefelsauren Kalis mit Wasserstoff oder Kohle reines Einfach-Schwefelkalium zu erhalten. Schon Gay Lussac[1]) zeigte, dass das mit Kohle reducirte schwefelsaure Kali immer neben Einfach-Schwefelkalium eine höhere Schwefelungsstufe des Kaliums enthält. Die Menge derselben scheint weit bedeutender zu sein, als dass sie der Einwirkung des Schwefelkaliums auf die Substanz des Gefässes, in welchem die Reduction vorgenommen wurde, zugeschrieben werden könnte.

Regnault[2]) beobachtete, dass auch bei der Reduction des schwefelsauren Kalis mit Wasserstoffgas kein reines Einfach-Schwefelkalium erhalten wird, schreibt dies aber der Einwirkung des Schwefelkaliums auf die Bestandtheile des Glases oder Porzellans der Reductionsgefässe zu, indem er bei gehörig lang fortgesetzter Einwirkung das Kali sich vollständig mit der Kieselsäure des Glases oder Porzellans verbinden sah.

Heinrich Rose theilt in seiner Abhandlung über das Schwefelbarium[3]) eine Beobachtung Wittstock's mit, welchem ebenfalls die Darstellung von Einfach-Schwefelkalium durch Reduction des schwefelsauren Kalis mit Kohle oder Wasserstoffgas nicht gelang.

Als einzig sicherer Weg Einfachschwefelkalium darzustellen, wird in vielen Lehrbüchern[4]) angegeben, dass man eine Lösung von

---

[1]) Annales de Chimie et de Physique. T. 30, pag. 24.

[2]) Annales de Chimie et de Physique. T. 62, pag. 386.

[3]) Poggendorff's Annalen 55, 536.

[4]) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie 1853 II. 2. S 92. — Pelouze et Frémy Traité de Chimie générale 1848. II. 17.

Ätzkali in zwei gleiche Theile theilt, den einen mit Schwefelwasserstoff sättigt, wodurch man Schwefelkalium - Schwefelwasserstoff KS,HS erhält und dann den anderen Theil der Ätzkalilösung zusetzt. Dadurch soll Einfach-Schwefelkalium gebildet werden, indem:

$$KS, HS + KO, HO = 2KS + 2HO \text{ ist.}$$

Heinrich Rose hat (a. a. O.) aber die Vermuthung ausgesprochen, dass sich das Einfach-Schwefelkalium nicht unzersetzt im Wasser löse, sondern in Schwefelwasserstoff - Schwefelkalium und Kali zerfalle.

Auch L. Gmelin [1]) spricht sich dafür aus, dass beim Auflösen des Schwefelkaliums in Wasser eine Zersetzung desselben vor sich gehe, meint aber, dass sich hierbei entweder Einfach- oder Zweifach-Schwefelwasserstoffkali (KO,HS oder KO, 2HS) bilde.

Natürlicherweise ist die früher angegebene Bereitungsweise des Einfach-Schwefelkaliums auf nassem Wege unmöglich, wenn eine oder die andere dieser Annahmen über die Veränderungen, welche beim Auflösen des Schwefelkaliums in Wasser erfolgen, richtig ist.

Otto sagt in seinem Lehrbuche [2]), dass das durch Reduction mit Kohle oder Wasserstoff aus schwefelsaurem Kali erhaltene Einfach - Schwefelkalium immer neben Einfach - Schwefelkalium eine höhere Schwefelungsstufe des Kaliums enthält.

Pelouze et Frémy in ihrer „Traité de Chimie“ [3]) äussern, nachdem sie die Methoden, durch Reduction des schwefelsauren Kalis Schwefelkalium zu erhalten, angeführt haben, Folgendes: „Le procedé donne un monosulfure presque toujours mêlé de polysulfure de potassium et de potasse libre, il est plus simple de préparer le monosulfure de potassuim par la voie humide“ . . .

Es herrscht somit immer noch eine grosse Ungewissheit über die Bereitung des Einfach-Schwefelkaliums.

Dies rechtfertigte zur Genüge die Aufforderung meines verehrten Lehrers Prof. Schrötter, alle Methoden zur Darstellung des Einfach-Schwefelkaliums zu wiederholen, um endgiltig zu entscheiden,

---

[1]) Gmelin, Handbuch. I. S. 539.

[2]) Graham, Otto, Lehrbuch der Chemie. 1853. II. Bd. II. Abth. S. 92.

[3]) Victor v. Masson, Paris 1848. II. 17.

ob man diesen Körper nach einer derselben darzustellen im Stande sei oder nicht.

Bevor ich auf die Beschreibung der Versuche, die ich in dieser Hinsicht anstellte, eingehe, muss ich noch folgende Stelle aus dem Aufsatze Gay Lussac's *„Observations sur quelques Sulfures“* [1]) voraussenden, weil meine Versuche in der That nur Bestätigungen der von Gay Lussac damals aufgestellten Ansicht sind.

Er sagt: „M. Berthier, dans son intéressant travail sur la décomposition des sulfates par le charbon, á une haute températur, a prouvé qu'ils se changeaient en monosulfures; car leur poids, après leur décomposition était justement égal à ceux réunis du métal et de soufre qu'ils renfermaient; les acides en dégageaient de l'acide hydrosulfurique, sans précipitation de soufre, et ils reproduisaient, lorsqu'ils étaient oxidés, des sulfates parfaitement neutres.

D'un autre côté, cependant il n'est aucun chimiste qui ne sache que lorsqu'on décompose un sulfate par le charbon, à une température rouge, on obtient un sulfure dont la dissolution est plus ou moins colorée, et qui précipite abondamment du soufre par les acides, quoique le sulfure ne contienne pour un atome de métal qu'un atome de soufre.

Ce dernier résultat, comparé à celui de M. Berthier, nous force nécessairement d'admettre que les sulfures obtenus en décomposant les sulfates par le charbon à une température rouge ne sont pas des monosulfures purs; qu'ils doivent renfermer une portion de sulfure à plusieurs atomes de soufre, et que par conséquent ils doivent aussi renfermer une portion de métal combinée avec l'oxigène.“

Dies bezieht sich blos auf die Reduction des schwefelsauren Kalis mit Kohle. Ich habe durch meine Versuche dargethan, dass dasselbe in Beziehung auf die Reduction mit Wasserstoff gilt.

Folgendes sind die Versuche, welche ich bezüglich der Reduction mit Kohle durchführte.

1. Trockenes schwefelsaures Kali wurde mit so viel feinem geglühten Russ innig gemengt, dass auf 1 Äquivalent schwefelsaures Kali 4 Äquivalente Kohle kamen. Diese Mischung wurde in einen

---

[1]) Annales de Chimie et de Physique. Tome 30, p. 24.

geräumigen Porzellantiegel gethan, oben eine Schichte von 1 bis 2 Linien reiner geglühter Kienruss aufgeschichtet, ein Deckel, welcher mit einem Loche versehen war, aufgekittet und nun so lange einer heftigen Rothglühhitze ausgesetzt, als noch eine Flamme von Kohlenoxyd sich zeigte.

Das Resultat dieses Versuches war ein rothbraunes Gemenge aus Einfach-Schwefelkalium mit Mehrfach-Schwefelkalium, Kali und kohlensaurem Kali.

In Wasser löste sich der Körper unter schwacher Temperaturerhöhung und die Lösung mit Hydrochlor versetzt, schied eine grosse Menge von Schwefel ab.

2. Ich wiederholte nun diesen Versuch nochmals, nur wendete ich statt 1 Äquivalent schwefelsauren Kali und 4 Äquivalenten Kohle ein Gemenge aus 1 Äquivalent schwefelsauren Kali mit 5 Äquivalenten Kohle an.

Das Resultat war beinahe dasselbe wie oben, jedoch enthielt dieses Product mehr von dem Einfach-Schwefelkalium als das obige.

Diesen Versuch wiederholte ich dreimal, wobei ich die Temperatur so hoch als möglich steigerte, ohne ein günstigeres Resultat zu erlangen.

3. Um mich zu überzeugen, ob die dem Einfach-Schwefelkalium anhängende Menge von Mehrfach-Schwefelkalium nicht daher rühre, dass die Substanz des Reductionsgefässes auf das Einfach-Schwefelkalium eingewirkt hat, nahm ich die Reduction in einen Kohlentiegel selbst vor, aber auch ohne ein günstigeres Resultat zu erzielen.

Da es mir nicht unmöglich schien, dass ein Mehrfach-Schwefelkalium, wenn es bei sehr hoher Temperatur mit Kali oder kohlensaurem Kali geschmolzen wird, sich dennoch in Einfach-Schwefelkalium umwandle, so erhitzte ich sowohl Dreifach- als Fünffach-Schwefelkalium mit kohlensaurem Kali und die entsprechenden Natriumverbindungen mit kohlensaurem Natron in einem sehr gut ziehenden Ofen bis zur Schmelzhitze des Kupfers, ohne dass die Reduction gelang.

Dies war auch nicht der Fall, als ich zu dem Gemenge aus kohlensaurem Alkali und dem Schwefelmetalle noch Kohle hinzufügte.

Da die Schwefelsäure durch Kohle leichter und bei niedrigerer Temperatur reducirt wird als das Kali, was auch das bei allen Versuchen erhaltene Product beweist, indem es immer Kali und kohlen-

saures Kali enthält, so könnte die Darstellung des Einfach-Schwefelkaliums nur dann gelingen, wenn in einem Gemenge von schwefelsaurem Kali mit Kohle in allen Punkten zugleich und in einem Augenblick die Temperatur so hoch steigen würde, dass Schwefelsäure und Kali gleichzeitig vollständig reducirt würden, was gewiss unmöglich ist.

Nachdem ich mich auf diese Weise von der Unmöglichkeit der Darstellung des Schwefelkaliums durch Reduction vermittelst Kohle überzeugt hatte, so schritt ich zu den folgenden Versuchen mit Wasserstoffgas.

1. Reines, trockenes, schwefelsaures Kali wurde in einem 10 Centimeter langen Platinschiffchen in eine Glasröhre gebracht, hierauf völlig trockenes Wasserstoffgas darüber geleitet und dann das schwefelsaure Kali von der dem Wasserstoffapparate zugewendeten Seite nach vorwärts schreitend langsam erhitzt.

Es bildete sich Wasser und das Resultat war ein lichtgelbes, höheres Schwefelkalium und Kali enthaltendes Einfach-Schwefelkalium, welches sich unter Erwärmung in Wasser löste.

2. Ich wiederholte denselben Versuch, erhitzte aber das schwefelsaure Kali von vorn nach rückwärts schreitend.

Das Resultat war ganz dasselbe wie oben.

3. Ich füllte nun zuerst den ganzen Apparat mit Kohlensäure, erhitzte dann das schwefelsaure Kali und leitete nun einen raschen Strom von Wasserstoff darüber.

Auch diesmal war das Resultat dasselbe wie oben, und jedesmal wurde das Platinschiffchen stark angegriffen.

Aus diesen Versuchen muss geschlossen werden, dass sich der Wasserstoff ebenso wie die Kohle gegen das schwefelsaure Kali verhält.

Ich ging nun zu Versuchen über, welche möglicherweise das Verhalten des Schwefelwasserstoffes gegen kohlensaures und ätzendes Kali aufklären sollten.

Durch Berzelius, Gay Lussac und Thenard[1]) ist bekannt, dass man durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf trockenes kohlensaures Kali bei Rothglühhitze Schwefelwasserstoff-

---

[1]) Annales de Chimie et de Physique. T. 95, pag. 164.

Schwefelkalium erhält. Dieselbe Verbindung, die auch entsteht, wenn man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Ätzkali leitet, wobei angenommen wird[1], dass sich zuerst Schwefelkalium bildet, welches noch 1 Äquivalent Schwefelwasserstoff aufnimmt, ohne dass aber beide Processe genau von einander unterschieden werden könnten.

Ich habe vorerst die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf kohlensaures Kali bei gewöhnlicher Temperatur untersucht, steigerte aber während des Versuches, da dies zu keinem Resultate führte, die Temperatur bis auf 160° C.

Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt:

Das vollkommen bei 150° C. getrocknete und gewogene kohlensaure Kali wurde in eine Röhre gebracht und mit dieser in ein Sandbad gelegt.

Auf der einen Seite war dieses Rohr durch mehrere Trocken- und ein Fresenius'sches Vertheilungsrohr mit einem Apparate zur Entwickelung von Wasserstoffgas und einem Apparate zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas verbunden; auf der entgegengesetzten Seite hingegen vermittelst eines Korkes ein gewogenes Chlorcalciumrohr angebracht. Dieses war zum Schutze mit einem zweiten Chlorcalciumrohre und endlich durch ein Vertheilungsrohr mit einem Gasentbindungsrohr welches in eine Schrötter'sche Gaseprouvette tauchte und mit einem als Aspirator dienenden Gasometer verbunden.

Ich begann damit, den ganzen Apparat mit Wasserstoffgas zu füllen. Nachdem dies bewerkstelligt war, erhitzte ich das die Röhre enthaltende Sandbad bis auf 150° C., während fortwährend Wasserstoffgas über das kohlensaure Kali strich, um dieses völlig zu trocknen.

Von Zeit zu Zeit wurde das Rohr gewogen, wozu ich es indess immer im Wasserstoffgas abkühlen liess und dann, nachdem das Wasserstoffgas vermittelst des Aspirators durch Luft ersetzt war, rasch wog. Als sich auch nach längerem Erhitzen bis auf 150° C. das Gewicht der Röhre nicht mehr änderte, wog ich auch das Chlorcalciumrohr und notirte das Gewicht des in der Röhre enthaltenen kohlensauren Kali. Letzeres betrug 5·948 Grammen, das Chlor-

---

[1] Graham, Otto, Lehrbuch der Chemie. Bd. II. Th. 2.

calciumrohr wog 28·456 Grammen. Nachdem dies geschehen und der Apparat wieder zusammengestellt war, leitete ich durch 1½ Stunden einen starken Strom von Schwefelwasserstoff über das kohlensaure Kali, während von Zeit zu Zeit das austretende Gas untersucht wurde. Es war immer Schwefelwasserstoffgas, mit Wasserstoffgas gemengt, indem das Schwefeleisen überschüssiges Eisen enthielt.

Jetzt erhöhte ich die Temperatur bis auf 160° C. und leitete zwei Stunden lang Schwefelwasserstoffgas über das kohlensaure Kali ohne dass sich etwas geändert hätte, noch immer war das austretende Gas Schwefelwasserstoffgas und Wasserstoffgas.

Ich unterbrach nun den Versuch, liess im Wasserstoffgasstrome abkühlen, und vertrieb schliesslich dieses durch Durchsaugen von trockener Luft mit dem Aspirator. Der Apparat wurde aus einander genommen, das kohlensaure Kali und das Chlorcalciumrohr gewogen.

Das kohlensaure Kali hatte etwas an Gewicht zugenommen und zwar waren die genommenen 5·948 Grammen um 0·122 Grammen schwerer geworden.

Das Gewicht des Chlorcalciumrohres war constant geblieben.

Das kohlensaure Kali roch nach Schwefelwasserstoff, in Wasser gelöst fällte es aus schwefelsaurem Maganoxydul etwas Schwefelmangan und kohlensaures Manganoxydul.

Ich stellte den oben beschriebenen Versuch hierauf mit gelöstem kohlensauren Kali an, wobei ich im Allgemeinen dasselbe Resultat erhielt. Dem entweichenden überschüssigen Schwefelwasserstoff war nur sehr wenig Kohlensäure beigemengt, da der grösste Theil derselben beim Kali zurückblieb, trotzdem ich viele Stunden das Hindurchleiten des Schwefelwasserstoffes fortsetzte und dieser in reichlichem Übermasse in der Flüssigkeit vorhanden war, was sich besonders beim Erwärmen derselben kund that, wo eine grosse Menge entwich.

Dass aber dennoch eine Veränderung des kohlensauren Kali durch den Schwefelwasserstoff erfolgte, ging sowohl aus den Reactionen der bei diesem Versuche erhaltenen Flüssigkeit, als auch daraus hervor, dass beim Mischen einer Lösung von kohlensaurem Kali mit Schwefelwasserstoffwasser eine sehr bedeutende Contraction eintrat.

Es liegt nun sehr nahe anzunehmen, dass bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf kohlensaures Kali zweifach kohlensaures Kali neben Schwefelkalium gebildet werde, dass also der Process nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$2KO,CO_2 + HS + HO = KO,HO,2CO_2 + KS.$$

Bei Abschluss von Wasser und einer Temperatur von 160° war diese Umwandlung nicht vollständig erfolgt, beim Erhitzen ging sie noch weiter, weil ja das zweifach kohlensaure Kali hierbei nicht bestehen konnte. In wässeriger Lösung hingegen ist es sehr möglich, dass diese Umwandlung ebenfalls etwas weiter geht, weil sich das zweifach kohlensaure Kali in wässeriger Lösung ebenfalls leicht zerlegt.

Um vor Allem über diesen letzten Punkt in's Klare zu kommen, bereitete ich mir eine Lösung von zweifach kohlensaurem Kali und leitete durch dieselbe mehrere Stunden Schwefelwasserstoffgas.

In der That wurde etwas Schwefelkalium gebildet, jedoch war dessen Menge sehr gering. Auch roch die Flüssigkeit, selbst nachdem ich durch starkes Kochen allen in grosser Menge vorhandenen überschüssigen Schwefelwasserstoff vertrieben hatte, fort und fort nach diesem Gase, was mich auf den Gedanken brachte, dass das zweite Äquivalent des zweifach kohlensauren Kalis die Schwefelverbindung des Kaliums zerlege.

Um mich zu überzeugen, ob dies wirklich der Fall sei, wollte ich anfänglich eine Flüssigkeit, welche Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium neben zweifach kohlensaurem Kali enthielt, in einer sauerstofffreien Atmosphäre stehen lassen, wobei, wenn meine Vermuthung richtig war, sich das Schwefelkalium vollkommen zerlegen musste. Aber ich überzeugte mich bald, dass dies nicht möglich ist, denn es bildet sich immer hierbei höheres, durch Kohlensäure nicht zerlegbares Schwefelkalium, indem sich der einmal frei gewordene Schwefelwasserstoff auch in einer sauerstofffreien Atmosphäre sehr leicht in Schwefel und Wasserstoff zerlegte. Herr Professor Schrötter condensirte einmal Schwefelwasserstoff in einigen Glasröhren, welche er sodann zuschmolz; nach dem Verlaufe von mehreren Jahren bemerkte man nun an allen diesen Röhren, dass sich der Schwefelwasserstoff zerlegte und Schwefel abgeschieden wurde.

Diese Erscheinung zeigte gar keine Ähnlichkeit mit der, welche Wöhler [1]) beschrieben hat. Hier sah man reine ausgebildete, gelbe

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie von Wöhler und Liebig. Bd. XXXIII, pag. 125.

Schwefelkrystalle entstehen, während Wöhler von farblosen, klaren, von Schwefelkrystallen wohl unterschiedenen Krystallen spricht, die gleich nach dem Zertrümmern der Röhre verschwanden und die er als Schwefelwasserstoff-Hydrat erkannt hatte.

Nachdem also dieser Versuch unmöglich zum Ziele führen konnte, blieb nichts anderes übrig, als die Einwirkung der Kohlensäure auf eine Lösung des Schwefelkaliums zu untersuchen.

Ich leitete demnach in eine mit Schwefelwasserstoff bei völligem Abschlusse von Luft gesättigte Lösung von Kali, welcher nachher eine zweite gleich grosse Menge von Kali zugesetzt wurde, Kohlensäure, welche aus Marmor mit sehr verdünnter Salzsäure entwickelt wurde und vor ihrem Eintritte in die Flüssigkeit drei Waschflaschen und ein 1 Meter langes, mit Baumwolle dicht gefülltes Rohr passirte.

Nachdem ich 14 Stunden lang einen raschen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet hatte, während welcher Zeit immerfort viel Schwefelwasserstoff mit der überflüssigen Kohlensäure entwich, war keine Spur von Schwefelverbindung mehr in derselben nachzuweisen. Dieselbe enthielt blos kohlensaures Kali nebst einer Spur von Chlorverbindung, entstanden aus den, trotz aller Vorsicht aus dem Kohlensäure-Entwicklungsgefäss mitgerissenen Bläschen von Salzsäure.

Es ergibt sich als Resultat aus diesen Versuchen, dass das kohlensaure Kali nur schwer durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden kann, dass hingegen eine Lösung des Schwefelkaliums in Wasser durch Kohlensäure vollständig zerlegbar ist.

Nimmt man aber an, dass sich Schwefelkalium nicht unzersetzt in Wasser zu lösen vermag, sondern entweder nach Rose in Schwefelwassertoff-Schwefelkalium oder nach L. Gmelin in Schwefelwasserstoff-Kali zerfällt, so müsste beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von kohlensaurem Kali neben zweifach kohlensaurem Kali immer eine dieser Verbindungen gebildet werden, welche dann von der Kohlensäure zerlegt wird.

Letztere Ansicht hat durch die Gründe, welche Heinrich Rose, Leopold Gmelin u. A. für dieselbe angeführt haben, viel für sich und auch meine Versuche sprechen, glaube ich, für dieselbe.

Es wird nämlich jedenfalls immer Einfachschwefelkalium gebildet, wenn Schwefelwasserstoff auf kohlensaures Kali wirkt. Ist dieses einmal gebildet, so kann es sich immerhin mit Wasser zerlegen oder

noch ein Äquivalent Schwefelwasserstoff aufnehmen und dann wieder durch Kohlensäure zerlegt werden.

Höchst unwahrscheinlich ist es aber, dass das Einfach-Schwefelkalium selbst wieder durch Kohlensäure zerlegt werde, weil ja eben die Kohlensäure früher bei der Bildung des Einfachschwefelkaliums ausgetrieben wurde.

Schliesslich muss ich noch auf einen Umstand aufmerksam machen.

Nimmt man nämlich an, dass sich Einfach-Schwefelkalium mit Wasser überhaupt zerlegt und betrachtet man die chemische Zusammensetzung beider Körper, so sind folgende drei Fälle hierbei möglich:

$$2KS + 2HO = KS, HS + KO, HO \text{ (Rose)},$$
$$KS + HO = KO, HS \text{ (L. Gmelin)},$$
$$2KS + HO = KO, KS + HS = K_2OS + HS.$$

Letztere Zerlegungsart scheint mir einige Wahrscheinlichkeit für sich zu haben, denn wir kennen bei einigen Körpern der Kaliumgruppe ähnlich zusammengesetzte Oxysulphide. Auch kann man alle Erscheinungen, welche eine Lösung des Einfach-Schwefelkaliums in Wasser darbietet, durch Annahme dieser Hypothese erklären.

Ein weiterer Grund, warum ich mich für diese Annahme entschieden hatte, war der, dass ich beobachtete, dass eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Kali, wenn man, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu vertreiben, Wasserstoffgas durch dieselbe leitet, auch nach sehr langer Zeit (nach Verlauf von 12 bis 14 Stunden) noch immer Schwefelwasserstoff an das, gewiss indifferente Wasserstoffgas abgibt.

Dieselbe Erscheinung beobachtete ich beim Abdampfen einer Lösung von Kali, welche nur halb mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, also Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium enthalten sollte.

Ich habe mich überzeugt, dass der letztere Umstand nicht zur Annahme einer Zerlegung des Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliums durch Wasser berechtigt, denn, als ich durch eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Kali, welche sich in einem Liebig-schen Kaliapparat befand, mehrere Stunden Wasserstoff hindurch leitete, konnte ich endlich keine Beimengung von Schwefelwasserstoff beim Wasserstoff mehr nachweisen, dennoch aber reagirte die

Flüssigkeit gegen schwefelsaures Manganoxydul noch immer, wie Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliumlösung.

Es entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas unter Abscheidung von Schwefelmangan, was nicht eintreten könnte, wenn die Flüssigkeit Kaliumoxysulphid enthielte.

Ob nicht wenigstens eine theilweise Zerlegung in Oxysulphid eintritt, wenn sich Einfach-Schwefelkalium in Wasser löst, oder wenn zu einer mit Lösung des Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliums Kali hinzugefügt wird, kann an den angeführten Versuchen nicht geschlossen werden.

Da es unmöglich ist diese Körper durch Krystallisation oder durch Fällung zu trennen, so ist es eben so schwer, diese Annahme zu beweisen, als das Gegentheil darzuthun, und es muss jedenfalls für jetzt diese Hypothese als unhaltbar bezeichnet werden.

Die Resultate, zu denen ich durch die angeführten Versuche gelangt bin, sind folgende:

1. Durch Reduction von schwefelsaurem Kali mittelst Kohle kann nie reines Einfach-Schwefelkalium erhalten werden.

Es bilden sich nämlich immer neben Einfachschwefelkalium ein höheres Schwefelkalium und freies Alkali, indem die Schwefelsäure des schwefelsauren Kali früher reducirt wird als das Kali, wodurch ein Gemenge eines höheren Schwefelkaliums mit Kaliumoxyd entsteht, und weil

2. beim weiteren Erhitzen dieses höheren Schwefelkaliums mit Kohle und Alkali, wenn letzteres auch in grossem Überschusse vorhanden ist, kein Einfach-Schwefelkalium mehr gebildet wird.

3. Der Wasserstoff als Reductionsmittel des schwefelsauren Kali angewendet, verhält sich in dieser Beziehung eben so wie die Kohle.

4. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf vollkommen trockenes kohlensaures Kali bei einer bis 160° C. steigenden Temperatur wird nur sehr wenig Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium gebildet.

5. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf gelöstes kohlensaures Kali wird die Kohlensäure durch den Schwefelwasserstoff nicht ausgetrieben, sondern es wird zweifach kohlensaures Kali und eine äquivalente Menge von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium gebildet.

6. Eine Lösung, bereitet durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalilösung und nachheriges Hinzufügen einer gleichen Menge von Kali, kann durch Kohlensäure vollkommen zerlegt werden.

Dies ist auch der Grund, warum eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von kohlensaurem Kali fort und fort nach Schwefelwasserstoff riecht. Die Schwefelverbindung wird durch das zweite Äquivalent der Kohlensäure wieder zerlegt.

7. Alle ermittelten Thatsachen sprechen dagegen, dass eine Lösung, bereitet durch Vermischen einer mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten Kalilösung mit einer gleichen Menge von Kali Einfach-Schwefelkalium enthält. Also sprechen auch dagegen, dass sich das Schwefelkalium unzersetzt im Wasser zu lösen vermag.

Wenn also ein Einfach-Schwefelkalium existirt, so kann es nur in festem Zustande bestehen und vielleicht auf directem Wege bereitet werden. Obwohl auch dieser jedenfalls mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Dies wird indess den Gegenstand einer folgenden Mittheilung bilden.
